

*В. А. Лебедев, В. И. Сальников, Д. А. Рымкевич,
О. Н. Мочалов, В. В. Поляков, А. В. Кириллов*
УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург
mlm@mail.ustu.ru

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА

Начало XXI века ознаменовалось всплеском работ, посвященных разработке непрерывных электрохимических технологий получения титана из различных видов сырья (TiO_2 , TiCl_4) с использованием в качестве восстановителя растворов кальция в его расплавленном хлориде. Ключевыми моментами в развитии этих работ является установление восстановительной способности расплавов Ca-CaCl_2 , механизма и кинетики электродных процессов.

Ключевые слова: титан, TiO_2 , TiCl_4 , расплав Ca-CaCl_2 , восстановительная способность, электродные процессы.

The beginning of XXI century was marked by a surge of papers devoted to the development of continuous electrochemical technologies for producing titanium from various raw materials (TiO_2 , TiCl_4) using as a reducing agent solution of calcium chloride in its molten. The key points in the development of these studies is to establish Ca-CaCl_2 melts resilience, the mechanism and kinetics of electrode processes.

Keywords: titanium, TiO_2 , TiCl_4 , Ca-CaCl_2 melt, resilience, the electrode process

В начале XXI века после длительного перерыва возобновился интерес к разработке непрерывных электролитических способов получения титана из различных видов сырья, в том числе оксидного [1]. Выполненные нами исследования [2–5] показали, что активно разрабатываемый в последние годы процесс электролитического получения титана из оксидного сырья в расплаве CaCl_2 осложнен взаимодействием TiO_2 с CaCl_2 и CaO-CaCl_2 с образованием перовскита, поглощением углекислого газа, выделяющегося на графитовом аноде, оксидом кальция, имеющимся, либо появляющимся в расплаве при электролизе, с образованием CaCO_3 . Ионы CO_3^{2-} , образующиеся при диссоциации карбоната, восстанавливаются на катоде с образованием углерода, загрязняющего титан. Применение диафрагм и биполярного Ca-Ni электрода [6], разделяющих катодное и анодное пространства (рис. 1), позволяют устранить этот недостаток, но приводят к дополнительным эксплуатационным и энергетическим затратам. Сложными также являются процессы гранулирования и подготовки исходного сырья, гидро

металлургической переработки получаемого порошкообразного титана, неизбежно приводящие к загрязнению получаемого металла.

Использование в качестве диафрагмы кислородпроводящего оксида циркония, стабилизированного иттрием [7] позволяет снизить содержание кислорода и углерода в титане до требуемых пределов, но для этого необходимо пропустить шестикратный избыток количества электричества. Связано это с медленным прохождением реакции в твердых гранулах TiO_2 .

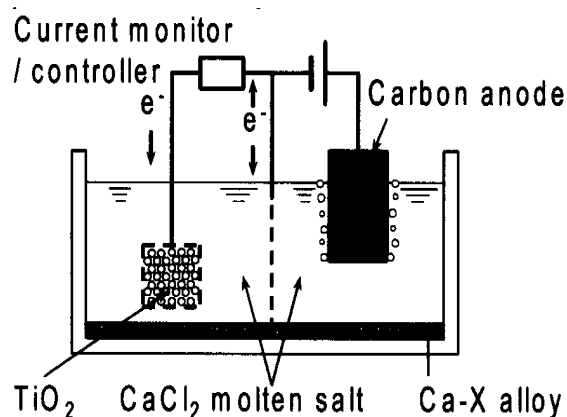
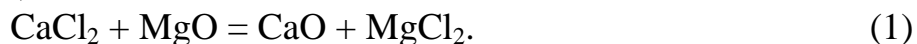


Рис. 1. Схема Okabe EMR/MSE процесса

Привлекательным для разработки непрерывной технологии получения титана является реанимируемый процесс восстановления тетрахлорида титана растворенным в своем галогениде щелочноземельным металлом с последующим отделением солевого расплава от гранул металлического титана и переплавом их в слиток [8]. Технология и оборудование получения из оксида высокочистого тетрахлорида титана хорошо отработаны. Пространственное разделение операций восстановления и электролитического насыщения солевого расплава щелочноземельным металлом должно обеспечить снижение расхода электроэнергии и повышение качества титана. Наличие растворенного щелочноземельного металла в солевом расплаве должно обеспечить протекторную защиту металлических аппаратов и трубопроводов от коррозии. В работе [8] показано, что для получения этим методом в тигле из MgO α -титана, свободного от оксидов, концентрация растворенного в CaCl_2 кальция должна быть больше 2 мол.%, а соотношение молей Ca и TiCl_4 – больше 2. Оксид кальция появляется в солевом расплаве за счет реакции



Ее прохождению способствует высокая растворимость CaO в хлориде кальция, а также восстановление ионов Mg^{2+} растворенным в CaCl_2 кальцием, постоянно смещающее равновесие реакции в правую сторону.

В патенте US [9], пожалуй, впервые предложено в качестве восстановителя TiCl_4 использовать металлический кальций, растворенный в расплавленном CaCl_2 . Это увеличивает площадь контакта реагентов, интенсифицирует процесс и облегчает охлаждение реактора в процессе восста-

новления. Недостатком метода является использование дорогого, пожаро- и взрывоопасного порошкообразного металлического кальция, используемого для приготовления его растворов в расплавленном CaCl_2 .

Дальнейшим развитием процесса является предложенная в патенте [10] технология непрерывного восстановления TiCl_4 кальцием и его растворами в CaCl_2 , полученными при электролизе CaCl_2 .

Пространственно разделенные диафрагменный электролизер и восстановительная камера связаны между собой погруженной в электролиты стальной, непрерывно перемещающейся лентой, находящейся в электролизере под катодным потенциалом. В электролизере на ней непрерывно осаждается кальций в виде либо твердого металла (при $t < t_{\text{пл. Ca}}$), либо его раствора или эмульсии в электролите. Перемещаясь в электролит восстановительной камеры, лента обеспечивает постоянную доставку кальция для восстановления непрерывно поступающего в камеру тетрахлорида титана. Показатели процесса и примеры его реализации не приведены. Схема не предусматривает восполнения неизбежных потерь восстановителя.

Определенные трудности представляет работоспособность механизмов перемещения ленты, надежность обеспечения ею функциональных задач.

В патенте [11] приведена принципиальная технологическая схема и аппараты непрерывного кальцийтермического восстановления тетрахлорида титана растворами кальция в расплавленном CaCl_2 с получением слитков титана и Mg-Ca сплавов.

Технология предполагает наличие:

- электролизера, обеспечивающего насыщение растворенным металлическим кальцием его расплавленного хлорида;
- камеры для восстановления TiCl_4 растворенным в соли кальцием;
- аппарата для отделения расплава Ca-CaCl₂ от титановой губки;
- вспомогательных электролизеров для уменьшения, либо повышения концентрации растворенного металлического кальция в расплаве CaCl_2 , а также для получения сплавов кальций-магний;
- электродуговой печи для непрерывного переплава спрессованных титановых гранул.

Основным аппаратом в рассматриваемой технологии является электролизер для насыщения расплавленного CaCl_2 металлическим кальцием. Он представляет собой герметизированный с торцов металлический корпус, находящийся под катодной защитой. В корпусе размещены графитовый анод, стальной катод и диафрагма. Последняя может быть выполнена из пористых керамики, либо графита. Минимальные межэлектродные расстояния позволяют существенно снизить величину рабочего напряжения, а значит, и энергозатраты на процесс электролиза.

Полученный в электролизере раствор Ca-CaCl₂ вместе с обратным CaCl_2 , полученном при отжати титановой губки, направляется в стальной, трубчатый аппарат для восстановления, куда непрерывно поступает TiCl_4 .

Для обеспечения полного его восстановления и защиты аппарата от коррозии содержание растворенного в CaCl_2 кальция должно превышать количество, необходимое по стехиометрии реакции восстановления.

Слабым звеном в рассмотренной конструкции электролизера является диафрагма, разделяющая катодное и анодное пространства. Богатые кальцием расплавы Ca-CaCl_2 чрезвычайно агрессивны, взаимодействуют по реакции типа (1) практически с любой керамикой, тем более пористой, необходимой для повышения электропроводности диафрагмы, что неизбежно приведет к ее быстрому разрушению.

В случае изготовления диафрагмы из графита она будет работать в режиме биполярного электрода, что приведет к резкому снижению выхода по току, повышенному расходу электроэнергии.

Для суждения о целесообразности реализации рассматриваемого процесса необходимы экспериментальные данные о затратах электроэнергии на получение указанных растворов-восстановителей, устойчивости их во времени, восстановительной способности по отношению к TiCl_4 , о величинах расходных коэффициентов. Поскольку растворы Mg-MgCl_2 , Ca-CaCl_2 , Ba-BaCl_2 обладают заметной долей электронной проводимости, не ясно как это скажется на показателях электролиза. Для уменьшения температуры процесса, растворимости щелочноземельных металлов в хлоридном расплаве, а значит и электронной проводимости, по-видимому, целесообразно использовать смеси солей.

Список литературы

1. *Chen G. Z.* Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride / G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing // *Nature*. 2000. 407 (sept.). 361–364.
2. Изучение совместимости TiO_2 с расплавом CaO-CaCl_2 различного состава / В. А. Лебедев В. И. Сальников, М. В. Тарабаев, И. В. Сизиков, Д. А. Рымкевич. Журнал прикладной химии, 2007. Т. 80. Вып. 9. С. 1455–1461.
3. Изучение кинетики и механизма процессов на графитовом аноде в расплаве CaO-CaCl_2 различного состава / В. А. Лебедев В. И. Сальников, М. В. Тарабаев, И. А. Сизиков, Д. А. Рымкевич // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С. 1462–1466.
4. Механизм и кинетика процессов на катоде из TiO_2 в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ / В. А. Лебедев В. И. Сальников, И. А. Сизиков, Д. А. Рымкевич // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С. 1467–1472.
5. Исследование возможности электролитического получения титана из оксидного сырья / В. А. Лебедев, В. И. Сальников, Д. А. Рымкевич, И. А. Сизиков // Титан. № 2 (19). 2006. С. 9–14.

6. *Abiko T.* Reduction of Titanium Oxide in Molten Salt Medium / T. Abiko, I. Park, T. H. Okabe // 10th World Conference on Titanium, Hamburg, Germany. July 15, 2003.
7. *Ryosuke O. Suzuki.* Calciothermic Reduction of TiO₂ with ZrO₂ Anode in Molten CaCl₂. Ti-2007. Science and Technology. The Japan Institute of Metals (2007). P. 99–102.
8. *Takayuki Naito, Ryosuke O. Suzuki, Yoichi Tomii.* Reduction of TiCl₄ Gas by Ca Dissolved in Molten Calcium Chloride. Ti-2007. Science and Technology. The Japan Institute of Metals (2007). P.103–106.
9. *Bienvenu G. P., Chaleat B., Dubrugue D.* et al. Патент US № 4820339 (11.04.1989).
10. *Hori M., Ogasawara T., Yamauchi M.* et al. EP 1816221A1 (08.08.2007 Bulletin 2007/32)
11. *Ogasawara T., Yamauchi M.* Патент Японии WO 2007/105616Ф1 (20.09.2007).